

УДК 543.42

## ВЛИЯНИЕ ПОТЕРИ МАССЫ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИЗНОСА ГРАФИТОВОЙ ТРУБЧАТОЙ ПЕЧИ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОГО АТОМИЗАТОРА АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА КАС-120

А.Н.Кулик, А.Н.Бугай, Ю.В.Рогульский  
Институт прикладной физики НАН Украины  
Украина, 40030, Сумы, Петропавловская, 58  
alex\_bug@hotmail.ru

Поступила в редакцию 16 декабря 2003 г.

Обсуждается необходимость учета обнаруженного авторами эффекта повышения температуры нагревания электротермического атомизатора атомно-абсорбционного спектрометра КАС-120 вследствие износа графитовой печи. Изучено изменение массы печи от числа нагреваний при постоянном режиме атомизации. Предложена приближенная модель, позволяющая проследить связь между температурой нагревания и массой печи. Даны рекомендации по устранению возможного негативного влияния эффекта на результаты измерений.

**Александр Николаевич Кулик** – ведущий инженер Института прикладной физики НАН Украины.

**Область научных интересов:** атомно-абсорбционный анализ.

**Автор 5 печатных работ.**

**Александр Николаевич Бугай** – младший научный сотрудник Института прикладной физики НАН Украины.

**Область научных интересов:** атомно-абсорбционный анализ, электронно-зондовый микроанализ.

**Автор 8 печатных работ.**

**Юрий Владимирович Рогульский** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заместитель заведующего отделом биофизики Института прикладной физики НАН Украины.

**Область научных интересов:** атомно-абсорбционный анализ.

**Автор 14 печатных работ.**

Опыт работы авторов на атомно-абсорбционных спектрометрах (ААС) с электротермическими атомизаторами (ЭТА) С-600 и КАС-120 показал, что по мере потери массы графитовой трубчатой печи (трубки) в результате износа, температура ее стенки при каждом последующем цикле атомизации несколько повышается [1-4]. Причиной износа трубок при эксплуатации является удаление графита с поверхности печи за счет ряда вероятных химических и физических факторов:

- окисление графита примесями в защитном газе (кислород и пары воды);
- окисление графита составляющими дозируемой жидкой пробы [4];
- окисление графита воздухом, попадающим в неплотности экранирующего печь защитного кожуха (экспериментально визуально наблюдается для конструкций ААС КАС-120 и С-600) [3];
- механический унос потоком защитного газа мелких частичек графита, отслаивающихся с поверхности трубки под действием давления пара пробы в порах материала и постоянного напряжения трубки со стороны держателей.

Различие между температурами, программ-

руемыми для каждой стадии атомизации элементов и экспериментально достигаемыми при разной степени износа трубок, может, при отсутствии корректной обратной связи между этими значениями, сказываться, в первую очередь, на скорости протекания термохимических процессов. Например, вероятны некоторые потери определяемых элементов на стадии пиролиза (оzone) или изменение уровня неселективного поглощения на стадии атомизации, что может отрицательно сказываться на правильности и воспроизводимости экспериментальных результатов. Уменьшение массы трубки ЭТА в процессе эксплуатации наблюдалось неоднократно [1-7]. Целью данной работы является определение степени повышения температуры нагревания графитовой трубчатой печи спектрометра КАС-120 в процессе износа вследствие упомянутого изменения ее массы.

### Экспериментальная часть

В используемом в данной работе атомно-абсорбционном комплексе КАС-120 (АО "СЕЛМИ" г.Сумы, Украина) применяется графитовая трубчатая печь (длина 28 мм, внешний диаметр 7.6 мм, внутренний - 6 мм) продольного нагрева (электрические контакты на торцах печи). Графитовые трубки (ООО "ЛЭГ", г. Харьков, Украина) изготовлены из искусственного графита (ИГ) марки МПГ-6 и покрыты слоем пирографита (ПП). Различные режимы температурно-временной программы атомизации задаются блоком оперативной системы управления БУ-36. Особенностью данного ЭТА является определение и поддержание запрограммированной температуры нагрева по уровню потребляемой мощности (обратная связь). Паспортные пределы допустимой погрешности установки и поддержания температуры  $T$  в диапазоне 313-1273 К составляют не более  $\pm (20 + 0,14T)$  К, а при 1273-3343 К - не более 5 % от верхнего значения температуры. Максимальная скорость разогрева печи достигает 2000 К/с [8].

Измерения проводили с использованием лампы с полым катодом (ЛПК) как источника характеристического излучения меди. Сигнал регистрировали фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) и обрабатывали на компьютере. В качестве защитного газа применяли аргон марки "сорт высший".

Несмотря на то, что трубчатые печи являются серийным продуктом производства, они реально могут несколько отличаться друг от друга по физическим (масса, плотность, сопротивление,

пористость и др.) и геометрическим (длина, внешний и внутренний диаметры, размер дозирующего отверстия и др.) параметрам. Потому, в условиях контроля температуры по потребляемой мощности, каждая трубка достигает своей характерной температуры нагревания, несколько отличающейся от температуры других трубок, хотя на блоке управления задается одинаковая температура нагрева.

Действительно, измерение температуры стенки свыше 360 трубок при помощи термопары показало, что печи с меньшей массой нагреваются до более высокой температуры. Причем трубки со средней массой из выборки имели температуру нагрева, близкую к заданной (это соответствует тому, что программатор блока БУ-36 настроен именно на такие средние параметры трубок). Однако функциональной зависимости температуры нагрева трубок от их массы обнаружить не удалось. Скорее всего, это обусловлено множеством вышеуказанных факторов, влияющих одновременно на условия нагрева трубок.

Изучение зависимости изменения массы трубки от количества циклов атомизации проводили для обычного режима определения  $Cu$ : высушивание при 353 К (60 с), пиролиз - 1273 К (30 с), атомизация - 2673 К (5 с), очистка - 2773 К (3 с) [1]. В печь дозировали 20 мкл раствора меди (0,1 мг/л). После каждых десяти циклов трубку извлекали из атомизатора и взвешивали на аналитических весах. Измерения проводили до разрушения трубки (462 цикла). Полученные результаты представлены на рис. 1.

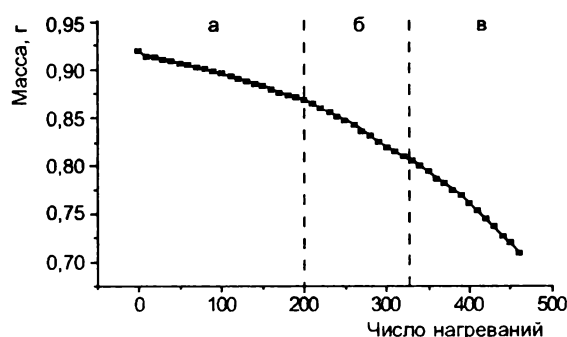


Рис.1. Изменение массы графитовой трубчатой печи ЭТА от числа ее нагреваний по заданной термической программе

За время эксперимента исследуемая трубка потеряла больше 215 мг, что составляет 23,5 % от ее первоначального веса. В работе [5] сообщено, что после 200 сухих отжигов (без введения раствора пробы) с идентичным температурным режимом трубка из ИГ без ПП потеряла 40 мг, а с ПП — только 18 мг. В нашем случае потеря массы

за 200 циклов была ~ 51 мг, что может говорить как о качестве ПП трубки, так и о влиянии раствора пробы на потерю массы.

Кривую зависимости массы печи от количества нагреваний (рис. 1) можно условно разделить на три части, обусловленные разрушением слоя ПП [9]:

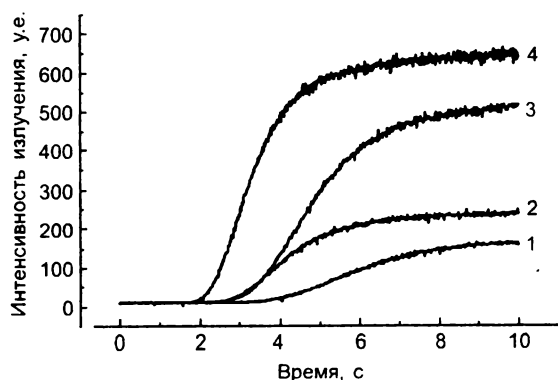
а - медленный спад за счет утоньшения и разрушения ПП с внутренней и с наружной стороны трубки;

в - более быстрый спад за счет разрушения, в основном, ИГ и активного удаления связующего аморфного угля;

б - промежуточный участок, когда оба процесса вносят сравнимый вклад в потерю печью ее массы.

Учитывая, что в процессе износа трубки ее масса неизбежно уменьшается, в условиях КАС-120 следует ожидать при одинаковом запрограммированном термическом режиме более быстрое достижение заданной температуры «изношенной» трубкой (после 300 циклов нагрева), чем «новой» (менее 10 циклов нагрева). В реальных измерениях это выражается более ранним началом атомизации определяемого элемента, что, например, хорошо иллюстрируется соответствующим смещением максимума пика атомизации Zn [1].

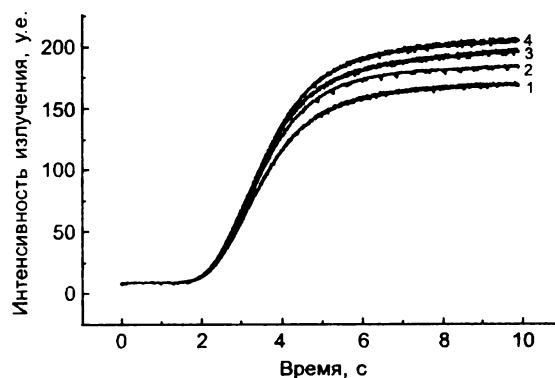
Согласно закону Планка, повышение температуры нагрева трубки можно определить по увеличению интенсивности излучения ее стенки (при неизменности излучающей способности материала поверхности трубки). Интенсивность излучения стенки трубки измеряли в режиме эмиссии КАС-120 [8]. Для этого предварительно поворотом печи под углом к оптической оси ЛПК-ФЭУ добивались попадания излучения стенки трубки на ФЭУ прибора.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности излучения внутренней поверхности «новой» (1, 3) и «изношенной» (2, 4) трубок от времени их нагрева при заданных температурах стадии атомизации 2273 К (1, 2) и 2573 К (3, 4)

Излучение трубки без ПП измеряли по 5 раз для «новой» и «изношенной» трубок при выполнении вышеуказанной программы нагрева [1], но с температурой атомизации 2273 К и 2573 К. Полученные зависимости (рис. 2) наглядно показывают, что тепловое излучение «изношенной» трубки, имеющей меньшую массу, начинает расти раньше и достигает большего значения, чем «новой» трубки.

Путем последовательного ступенчатого поворота трубки по часовой стрелке на 90° вокруг ее продольной оси симметрии были получены кривые набора интенсивности теплового излучения измеряемых участков от времени атомизации, начиная с положения 0°, когда дозировочные отверстия кожуха и печи совпадают (рис. 3). Кривая 1 соответствует попаданию излучения от участка с дозировочным отверстием. Тепловое излучение от разных участков начинает регистрироваться практически при одинаковом времени нагрева, но достигаемая интенсивность излучения для них различна. Это может свидетельствовать о неравномерном прогреве рассматриваемых участков стенок трубки из-за разной потери ими массы.



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности излучения различных участков внутренней поверхности графитовой трубки от времени стадии атомизации. Угол поворота трубки вокруг ее продольной оси: 1 – 90°, 2 – 270°, 3 – 180°, 4 – 0°

### Теоретическая оценка

Теплоемкость всей трубки зависит от ее массы и снижается с уменьшением массы  $m$  (г):

$$Q = m \cdot C_p \cdot (T - T_0),$$

где  $C_p$  - удельная теплоемкость, Дж/г·К;  $T_0$  - температура трубки до начала нагревания, К;  $T$  - конечная температура трубки.

Степень повышения температуры трубки из-за уменьшения ее теплоемкости зависит от задаваемой на блоке управления температуры, которая в спектрометре КАС-120 прямо определяет постоянную мощность электропитания. До-

стигаемое при этом значение температуры трубки можно рассчитать.

Запишем развернутую формулу для случая, когда температура на трубке достигла определенного уровня и поддерживается подаваемой электрической мощностью:

$$P t = \frac{U^2}{R} \cdot t = \sigma \cdot S_2 \cdot \varepsilon \cdot (T^4 - T_1^4) \cdot t + \chi \cdot \frac{2S_1}{l} \cdot \Delta T_1 \cdot t + \alpha \cdot S_2 \cdot \Delta T_2 \cdot t,$$

где  $P$  - мощность, рассеиваемая на трубке, Дж/с или Вт;  $U$  - напряжение на стойках атомизатора, В;  $R$  - электрическое сопротивление трубки, Ом;  $\sigma$  - постоянная Стефана, Вт/м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>;  $S_2$  - площадь излучающей поверхности трубки, м<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  - излучающая и поглощающая способность графита;  $T$  - температура трубки, К;  $T_1$  - температура графитовых держателей (кожуха трубки), К;  $\chi$  - коэффициент теплопроводности графита, Вт/м·К;  $S_1$  - поперечное сечение трубки, м<sup>2</sup>;  $l$  - конечная длина проводника теплоты, м (расстояние от края трубки до магистрали водяного охлаждения);  $\Delta T_1$  - разность температур на концах проводника, К;  $\alpha$  - коэффициент теплоотдачи для твердого тела и газа, Вт/м<sup>2</sup>·К;  $S_2$  - площадь поверхности соприкосновения трубки с аргонном, м<sup>2</sup>;  $\Delta T_2$  - разность температур поверхности твердого тела и газа, К;  $t$  - время измерения, с.

Упростим выражение с использованием допущений, предложенных в работе [10]:

$$\frac{U^2}{R} = \sigma \cdot S_2 \cdot T^4 + \chi \cdot \frac{2S_1}{l} \cdot \Delta T_1 + \alpha \cdot S_2 \cdot \Delta T_2.$$

Проведенные по этой формуле расчеты показали, что при температурах выше 2073 К потребляемая электрическая мощность расходуется, в основном, на излучение поверхности трубки [10]. Потерями из-за теплопроводности и теплоотдачи, в данном случае, можно пренебречь, т.к. они составляют лишь малую часть (до 5 % при 2073 К) от потери энергии через излучение, с тенденцией к дальнейшему уменьшению при повышении температуры атомизации. Исходя из этих допущений первоначальная формула сокращается до:

$$P = \frac{U^2}{R} = \sigma \cdot S_2 \cdot T^4$$

Отсюда получаем:

$$T = \sqrt[4]{\frac{P}{\sigma \cdot S_2}} = \sqrt[4]{\frac{U^2}{\sigma \cdot S_2 \cdot R}}. \quad (1)$$

Далее путем несложных математических преобразований, находим:

$$T = \sqrt[4]{\frac{m \cdot U^2}{\rho_R \cdot \rho_d \cdot l_k^2 \cdot \sigma \cdot S_2}}. \quad (2)$$

где  $\rho_R$  — удельное сопротивление графитовой трубки;  $l_k$  — длина трубки;  $\rho_d$  — плотность материала печи.

### Обсуждение результатов

В формуле (2) прослеживается связь между температурой нагрева и массой трубки, что позволяет находить температуру нагревания печи измерением питающего напряжения и взвешиванием трубки. Но это не дает возможности определить в процессе рутинных аналитических измерений реально достигаемую температуру трубки при износе. Это связано с тем, что в данной конструкции прибора, в отличие от всех других широко применяемых конструкций ЭТА с прямым измерением температуры оптическим датчиком, контролируется и поддерживается постоянной только потребляемая электрическая мощность (измерение идет по току и напряжению на выходе из БУ-26), обеспечивающая заданную температуру нагрева трубки с усредненными параметрами, в том числе и электрическим сопротивлением.

Однако в процессе износа трубки одновременно с потерей ее массы происходит и некоторое возрастание сопротивления трубки, что вызывает автоматически, в силу действия обратной связи в блоке БУ-36, необходимость возрастания прикладываемого к трубке напряжения. При этом осуществляется увеличение вкладываемой в нагрев электрической мощности [1] и повышение температуры нагрева.

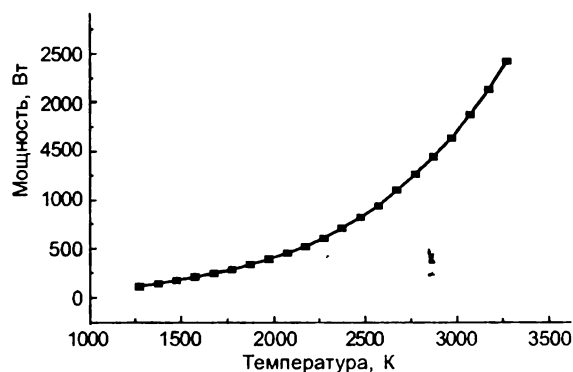


Рис. 4. Зависимость рассеиваемой на печи атомизатора мощности от температуры, заданной на блоке БУ-36

Согласно формуле (1) и эксперименту по определению зависимости (рис. 4) мощности, рассеиваемой на печи, от температуры, заданной на блоке БУ-36, увеличение мощности при износе печи может приводить к повышению ее температуры максимально на 50–70 К. Из-за отличия реальной трубки от принятой модели (наличие фасок на торцах трубки и отверстия для ввода

пробы, увеличение пористости материала при химическом разрушении), при износе трубки может произойти перераспределение мощности по ее длине, возникновение локальных перегревов в местах большего сопротивления и увеличение температурных градиентов вдоль трубки. Это может привести к еще большему возрастанию различия заданной и реально достигаемой в ЭТА КАС-120 температур.

При проведении рутинных анализов, когда про-

водится обязательная для атомно-абсорбционных измерений периодическая рекалибровка спектрометра через 10 - 15 проб с использованием одной калибровочной точки, фактор повышения температуры трубчатой печи в КАС-120 практически проявляться не будет. При проведении других длительных экспериментов на данном спектрометре, например, исследование кинетических процессов, для получения корректных результатов рекомендуется учитывать изменение температуры трубки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулик А.Н. Изменение динамических характеристик температурного режима электротермического атомизатора атомно-абсорбционного спектрометра в результате износа графитовой печи / А.Н.Кулик, А.Н.Бугай, Ю.В.Рогульский, О.Б.Лысенко // Вісник Сумського державного університету. 2002. № 13. С. 86-92.
2. Кулик А.Н. Исследование аналитических характеристик атомно-абсорбционного спектрофотометра С-600 / А.Н.Кулик, М.И.Захарец, А.Н.Дедик // Заводская лаборатория. 1999. № 6. С. 17-19.
3. Кулик А.Н. Исследование динамики потери материала в процессе износа графитового атомизатора атомно-абсорбционного спектрометра С-600 / А.Н.Кулик, А.Н.Бугай, Ю.В.Рогульский, О.Б.Лысенко // Вісник Сумського державного університету. 2003. № 8. С. 78-84.
4. Кулик А.Н. Исследование динамики потери графита в процессе износа печи атомизатора атомно-абсорбционного спектрометра С-600 под воздействием жидкой пробы / А.Н.Кулик, А.Н.Бугай, Ю.В.Рогульский, О.Б.Лысенко // Вісник Сумського державного університету. 2003. № 10. С. 131-135.
5. Frech W. Recent developments in atomizers of electrothermal atomic absorption spectrometry // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. № 355. P. 475-486.
6. Rohr U. Corrosion of transversely heated graphite tubes by mineral acids / U.Rohr, H.M.Ortner, G.Schlemmer, S.Weinbruch, B.Welz // Spectrochimica Acta. Part B. 1999. V.54. P.699-718.
7. Ortner H.M. Corrosion of transversely heated graphite tubes by iron and lanthanum matrices / H.M.Ortner, U.Rohr, G.Schlemmer, S.Weinbruch, B.Welz // Spectrochimica Acta, 2002. V. 57B, P.243-260.
8. Рогульский Ю.В. Определение скорости разогрева графитовой печи для атомно-абсорбционной спектроскопии / Ю.В.Рогульский, Р.И.Холодов, Л.Ф.Суходуб // Ж. аналитической химии. 1999. Т.54, №10. С.1077-1080.
9. Рогульский Ю.В. Влияние пористости поверхности графитовой печи на атомизацию пробы / Ю.В.Рогульский, А.Н.Бугай, А.Н.Кулик // Ж. прикладной спектроскопии. 2004. Т.71, № 2. С.259-263.
10. Кулик А.Н. Экспресс-оценка температуры графитовой печи атомно-абсорбционного спектрометра / А.Н.Кулик, А.Н.Бугай, Ю.В.Рогульский и др. / Заводская лаборатория. 2004. № 1. С.19-22.

\* \* \* \* \*

#### THE INFLUENCE OF THE WEAR-INDUCED MASS LOSS OF THE TUDE GRAPHITE FURNACE ON THE TEMPERATURE MODE OF ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETERS

A.N.Kulik, O.M.Buhay, Yu.V.Rohulsky

*The necessity of taking into account the temperature rise of an electrothermal atomizer in atomic absorption spectrometers owing to the graphite furnace wear, at invariable, initially given, operational mode is discussed in the paper. The influence of the furnace mass on its temperature is shown. The relationship between the measured mass of the furnace and the number of heating events to which the furnace had been subjected is investigated, while the temperature and other parameters were the same. It is shown experimentally that the temperature in the worn-out furnaces exceeds the specified values, and the approximate model permitting to trace the connection between the real temperature and the mass of the furnace is proposed. The necessity to take this effect into account is asserted, and the recommendations for correction of its negative influence on measuring results are given.*